

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-126552  
 (43)Date of publication of application : 16.05.1995

(51)Int.Cl. C09D 4/02

(21)Application number : 05-272472 (71)Applicant : NIPPON OIL & FATS CO LTD  
 (22)Date of filing : 29.10.1993 (72)Inventor : YOSHIDA TATSURO

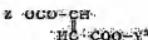
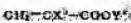
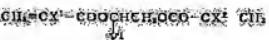
KAIYA NORIHIRO  
 ITO TETSUYA  
 AMAYA NAOYUKI

(54) FLUORINE-CONTAINING CURABLE LIQUID COATING COMPOSITION AND FLUORINE-CONTAINING CURED COATING FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a fluorine-containing curable liquid coating compsn. which gives a transparent, thin coating film having excellent weatherability and heat resistance, a high hardness, and a low refractive index by compounding a specific fluorocopolymer with a fluorine-contg. solvent.

CONSTITUTION: The coating compsn. contains a fluorocopolymer and a fluorine-contg. solvent. The copolymer comprises structural units of which at least 50wt.% consists of fluorinated di(meth)acrylic ester units of formula I (wherein X1 and X2 are each H or methyl; and Y1 is an at least trifluorinated 1-14C alkyl group, etc.) and fluorinated (meth)acrylic acid units of formula II (wherein X3 is H or methyl; and Y2 is an at least trifluorinated 2-14C alkyl group, etc.) and/or fumaric diester units of formula III (wherein Z is a 3C higher branched alkyl group; and Y3 is an at least trifluorinated 2-14C alkyl).



【添付書類】



刊行物 3

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-126552

(43)公開日 平成7年(1995)5月16日

(51)Int.Cl.  
C09D 4/02威別記号  
PDR

府内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 開示請求の数2 O.L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平5-272472  
(22)出願日 平成5年(1993)10月29日(71)出願人 000004341  
日本技術株式会社  
東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号  
(72)発明者 吉田 達朗  
東京都つくば市春日2-9-6  
(73)発明者 鹿谷 祐博  
東京都つくば市春日2-97-4-507  
(74)発明者 伊藤 哲也  
東京都つくば市春日2-20-3  
(75)発明者 天谷 直之  
東京都つくば市上郷2210-5  
(76)代理人 弁理士 西井 一 (外1名)

(64)【発明の名前】 合フッ素硬化性塗膜及び合フッ素硬化性被膜

## (57)【要約】

【構成】 特定の合フッ素ジ(メタ)アクリル酸エステルと、特定の合フッ素ジ(メタ)アクリル酸エステル及び/又は特定のフマル酸ジエステルを構成単位として50重量%以上含有する合フッ素塗膜合体と、合フッ素塗膜とを含有することを特徴とする合フッ素硬化性塗膜及びそれを含有することを特徴とする合フッ素硬化性被膜及びそれを含有する合フッ素硬化性被膜。

【効果】 本発明の合フッ素硬化性塗膜を硬化させて得られる被膜は、耐候性、耐熱性、撥水撥油性に優れ、更に表面硬度が高いため耐摩耗性にも優れ、しかも低屈折率であるので、光透過性を有する特に反射防止材料等として有用である。

(2)

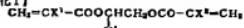
特開平7-126552

2

## 【特許請求の範囲】

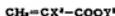
【請求項1】 下記一般式1 (式中X'及びY'は、同一若しくは異なる基であって、水素原子又はメチル基を示し、Y'は、フッ素原子を3個以上有する炭素数1～4のフルオロアルキル基又はフッ素原子を4個以上有する炭素数3～14のフルオロシクロプロパルキル基を示す。) で表わされる含フッ素ジ(メタ)アクリル酸エステルと、下記一般式2 (式中X'は、水素原子又はメチル基を示し、Y'は、フッ素原子を3個以上有する炭素数2～14のフルオロアルキル基又はフッ素原子を4個以上有する炭素数4～14のフルオロシクロプロパルキル基を示す。) で表わされる含フッ素ジ(メタ)アクリル酸エステル及び、又は下記一般式3 (式中Zは、炭素数3以上の分岐アルキル基、炭素数4以上のシクロアルキル基又はフッ素原子を3個以上有するフルオロアルキル基を置換基として含有する炭素数3以上の分岐アルキル基を示し、Y'は、フッ素原子を3個以上有する炭素数2～14のフルオロアルキル基又はフッ素原子を4個以上有する炭素数4～14のフルオロシクロアルキル基を示す。) で表わされるフルオロジエーテルを構成単位として50重量%以上含有する含フッ素化合物、含フッ素化合物と含有することを特徴とする含フッ素複合性塗膜。

【化1】



Y'

【化2】



【化3】



【請求項2】 請求項1の記載の含フッ素複合性塗膜を重合処理して得られる耐溶剤性がH以上の表面硬度と、1.4倍以上の屈折率とを有することを特徴とする含フッ素複合性塗膜。  
【発明の詳細な説明】  
【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高い表面硬度を有し、各種基材表面に使用可能な含フッ素複合性被膜及び該複合性被膜の原料として使用できる含フッ素複合性塗膜に関する。

【0002】

【従来の技術】 フルオロカーボン類は、フッ素原子の強い電子吸引性によりC-F結合が非常に強く化学的に安定であり、水素原子のような相互作用力(ファンデルワールス力)を有しないので、炭素水素系物質とは異なる性質、例えば、低密度、高耐候性等を示す。これらのフッ素原子に起因する特性は、低分子物質ばかりでなく、高分子物質、すなわちフッ素原子を多数有する樹脂(フッ素樹脂)に於いても同様に見受けられる。特にフッ素

樹脂は、その低い屈折率、化学的安定性、耐熱性等を利として、低屈折率被膜樹脂として使用されている。

【0003】 しかしながら、トリフルオロエチレン、フルオロビニリデン、ペーブルオロエチレン重合体の高分子主鎖中にフッ素原子が導入されている重合体は、耐熱性、化学的安定性に優れているものの、熱可塑性樹脂のような耐加工を必要とする材料の処理に用いる場合に加工性に難があり、また有機溶媒に対する溶解性に劣るという問題がある。更に金属、プラスチック、ガラス、木材等の材料の表面に被覆する被膜樹脂をコーティングしで被膜処理する場合、一旦前述フッ素樹脂を加熱溶解した後、強制的に圧着するという操作が必要であり、そのため複雑な形状を有する基材には、コーティングすることができず、またガラスのように機械的に動かす基材には不適である等、コーティングできる基材が限られるという問題がある。またこれらの重合体は、不透明か、若しくは1.4より大きい屈折率を有するため、透明性を必要とする低屈折率被膜樹脂としては不適である。

【0004】 そこでこのような熱可塑性の改良、有機溶

剤に対する可溶性の改良をして、ペーブルオロエチレンモノマーと他のモノマーとの共重合が提案されて

いるが、高分子主鎖中にメチレン基を有するために耐熱性が悪く、有機溶剤への溶解性も不十分であり、また十分な低屈折率を得られていない。

【0005】 また、以前にペーブルオロアルキル基を有する重合体モノマー、例えば、アクリル酸含フッ素アルキルエーストローカーボンモノマー、フルオロシクロアルキルエーストローカーボンモノマー等を含む重合体は、含フッ素アルキルエーストローカーボンモノマーを含む重合体である。

【0006】 しかしながら、含フッ素アルキルケンステレン等を含む重合体は、有機溶剤に対する溶解性が改善されているものの、芳香族基が紫外線を吸収して劣化反応が進むため長期の安定性(耐候性)に劣り、また芳香族基が高い屈折率を示すため低屈折率被膜樹脂としては不適であるという問題がある。一方、前述含フッ素アルキルエーストローカーボンモノマーの表面硬度が低いため耐摩耗性が劣るという欠点がある。

【0007】 更にこれらの含フッ素モノマーを基材に厚さ1.0～1.5m以下に熱して、フッ素化合物特有的低表面エネルギー、低粘度のために基材にはひびれてしまい、均一な被膜を得ることは非常に困難である。従って反射防止膜のように可視光の1/4の膜厚、即ち0.09～0.2μmの膜厚を要求される被膜を形成することには非常に困難である。

【0008】

【発明の解決しようとする課題】 本発明の目的は、耐候性、耐熱性に優れ、表面硬度が高く、膜厚1.0μm以下での複合化が可能で、しかも光透過程を有する低屈折率の含フッ素複合性被膜及び該複合性被膜の原料として使用可能な含フッ素複合性塗膜を提供することにある。

50



の結合にはジ(メタ)アクリル酸エチル1との相溶性が悪くなり、均一な酰化が得られない。また前記(メタ)アクリル酸エチル2及びフルマレジエチル3の両方の構成単位を含む場合の各構成単位の配合割合は、合計が50重量%以上となれば特に限定されるものではない。

【0018】前記重合体4の構成単位となりうる前記  
(メタ)アクリル酸エチルエチルとしては、例えば  
(メタ)アクリル酸-2、2-ブチルオキソエチル、  
(メタ)アクリル酸-2、2、3、3、3-ペニシルフル  
オロプロビル、(メタ)アクリル酸-2、2、3、3、  
4、4-ペニシルフルオロオキシル、(メタ)アクリル  
酸-2、2、3、3、4、4、5、5-ノーフラオ  
ロベンチル、(メタ)アクリル酸-2、2、3、3、  
4、4、5、5、6、6、6-ウニダカオルオロキシ  
ル、(メタ)アクリル酸-2、2、3、3、4、4、  
5、5、6、6、7、7、7-トードラオルオロオブチ  
ル、(メタ)アクリル酸-2、2、3、3、4、4、  
5、5、6、6、7、7、8、8、8-ペニシルフル  
オロオオキシル、(メタ)アクリル酸-3、3、4、4、  
5、5、6、6、7、7、8、8、8-トリフルオロオ  
ロオキシル、(メタ)アクリル酸-2、2、3、3、  
4、4、5、5、6、6、7、7、8、8、9、9、9、1  
0、10、10-ノーナカオルオロジシル、(メタ)ア  
クリル酸-3、3、4、4、5、5、6、6、7、7、  
8、8、9、9、9、10、10、10-ヘタドラオルオ  
ロデシル、(メタ)アクリル酸-3-トトリフルオロメチ  
ル-3、3-3-トリフルオロプロビル、(メタ)ア  
クリル酸-3-トトリフルオロオキシル-4、4-トリフル  
オロオキシル、(メタ)アクリル酸-1-メチル-2、  
2、3、3、3-3-ペニシルフルオロプロビル、(メタ)ア  
クリル酸-1-メチル-2、2、3、3、4、4、4-  
ヘタドラオルオキシル等を組合せることによりでき、  
使用上問題はないが単独としては混合物として用いることが  
できる。

【0019】また前記组合体4の構成単位となりうる前記フマル酸ジエチル3としては、例えばフマル酸ジプロピルビー2、2-2-1フタルオキシエチル、フマル酸イソプロピルビー2-2、3、3-3-ベンツフタオキロビル、フマル酸イソプロピルビー2、2、3、3、3、4、4-4-ヘクタフタオキロビル、フマル酸イソプロピルビー2、2、3、3、4、4、5、5-5-ナフタオキロベンズチル、フマル酸イソプロピルビー2、2、3、3、4、4、5、5、6、6、8-ウニデンカフルオヘキシル、フマル酸イソプロピルビー2、2、3、3、4、4、5、6、6、6、7、7、7-トライカフルオヘキサヘチル、フマル酸イソプロピルビー2、2、3、3、4、4、5、5、6、8、7、7、8、8-8-ベンゾヘキサカフルオキオクチル、フマル酸イソプロピルー3、3、4、

ルオロオクチル、フマル酸イソプロピル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ノーナデカフルオロデシル、フマル酸イソプロピル-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ブタデカルフルオロデシル、フマル酸イソプロピル-2-トリフルオロメチル-3, 3, 3-トリフルオロオロブロピル、フマル酸イソプロピル-3-トリフルオロメチル-4,

4, 4—フマクロオブリ、フマクレインブリ—ビ  
1—メチル—2, 2, 3, 3—ヘンタフタブロ  
ピル、フマル酸イソブリ—1—メチル—2, 2,  
3, 3, 4, 4, 4—ヘptaフタブロ、フマル酸  
ter—ブチル—2, 2, 2—トリフルオロエチ  
ル、フマル酸ter—ブチル—2, 2, 3, 3—ヘ  
ペンタフタブロ、フマル酸ter—ブチ  
ル—2, 2, 3, 3, 4, 4, 4—ヘptaフタブロ、フ  
マル酸ter—ブチル—2, 2, 3, 3,  
4, 4, 5, 5—ノナフルオロベンチル、フマル酸

—lert—ブルチ—2, 2, 3, 3, 4, 4, 5,  
5, 5, 6, 6—ウンデカフルオロキシル、フル酸  
—tert—ブルチ—2, 2, 3, 3, 4, 4, 5,  
5, 5, 6, 6, 7, 7—トリデカフルオロカブチル、  
フル酸—tert—ブルチ—2, 2, 3, 3, 4,  
4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8—ベタデカ  
フルオロオキシル、フル酸—tert—ブルチ—3,  
3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8—ト  
リデカフルオロオキシル、フル酸—tert—ブル  
チ—2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7

8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ノナデカフルガロ  
デシル、フルマル酸-*t*-*t*-ブチル-3, 4,  
4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10,  
10, 10-ヘptaデキシルオロデシル、フルマル-*t*-  
*t*-*t*-ブチル-2-トリフルオロメチル-3, 3-  
-トリフルオロプロピル、フルマル酸-*t*-*t*-ブチル-  
-3-トリフルオロメチル-4, 4-トリフルオロ  
ブチル、フルマル酸-*t*-*t*-ブチル-1-スチル-  
2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル、フル  
マル酸-*t*-*t*-ブチル-1-メチル-2, 2, 3, 3,

4、4、4-ヘブタフロロブチルを好ましく擧げる  
ことができる。使用に際しては単純若くは  
脂族化合物として用いることができる。

【0.20】更に前記化合物4において、必要に応じて  
構成単位となりうる他の共通可能なモーラーとし  
ては、オクチレン、(メタ)アクリル酸及びそれらのア  
ルキルエチル、(パル)酸、マレイン酸、シトラン酸、  
メタシス酸、イソクエン酸、テトラヒドロクス酸等  
の不飽和直鎖及びそれらのアルキルエチル、脂肪  
酸のビニルヌクレオ、スチレン環、ハロゲン化ビニル、  
ハロゲン化ビニリデン、ビニルアルキルエチル、ビニ  
ルアルキルエチル等のアルキルエチル等のアルキ  
ル基を有するモノマー等の構成単位を用いる。

(5)

特開平7-126552

8

7 とができ、具体的には例えばエチレン、プロピレン、アクリル酸メチル、アクリル酸チル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸チル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピレン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、ビパラジ酸ビニル、ステレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、酢化ビニル、酢化ビニリデン、酢酸アリル、ビニルアリルエーテル、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルカルバゾール、1,3-ブタジエン、イソブレン等を母材として選ぶことができる。

【0021】前記重合体4を調製するには、一般に用いられるラジカル重合法により容易に合成できる。具体的には、例えばアソビスイソブチロニトリル、アソビスシクロヘキサンカルボニルリチウム、アソビスバロニトリル等のアソニ系ラジカル重合開始剤；過酸化ベンゾイル、tert-ブチルドロバーオキシン、クメンバーオキシド、ジアシルバーオキソド等の有機過酸化物系ラジカル重合開始剤；過酸化アミニウム、過酸化カリウム等の無機系ラジカル重合開始剤；過酸化水素-水酸化ナトリウム系のレドックス系重合開始剤の各種ラジカル重合開始剤等を用いて、溶液重合、塊状重合、乳化重合、懸濁重合又は懸滴重合の公知のラジカル重合法等により得ることができる。この懸滴反応速度は1.0~1.00℃、反応時間は1~10時間であるのが好ましい。このようにして得られる重合体4の平均分子量は1.00~3.000,000であるのが望ましい。

【0022】前記配合ラジカル重合としては、具体的には例えばトリアルオロメチバレンゼン、1,3-ブチジン(トリアルオロメチルベンゼン)、ヘキサフルオロベンゼン、ヘキサフルオロシクロキサン、ペルフルオロジメチルシクロヘキサン、ペルフルオロシクロヘキサン、オクタフルオロデカジン、1,1,2-トリクロロエーテル、2,2-トリフルオロメチルベンゼン等を用いることができ、また商品名「アサヒクリン(AK225)」(旭硝子(株)社名)等の市販品を用いることもできる。

【0023】本発明の合フッ素重合性塗液において、前記ジ(メタ)アクリル酸エステル1と前記重合体4との配合割合は、ジ(メタ)アクリル酸エステル1~1.00重合部に対して、重合体4が好ましくは0.001~5.0重合部、特に0.01~2.5重合部が望ましい。前記重合体4の配合割合が0.001~1.00重合部未満の場合は、薄膜強度を改善することができます、5.0重合部を越えると膜化膜の表面硬度が低下するので好ましくない。また、前記合フッ素塗液の配合割合は、特に規定されないが、好ましくは合フッ素重合性塗液中の重合性成分全量に対して2~5.0重合部が望ましい。

【0024】本発明の合フッ素重合性塗液においては、必要に応じて他の硬化性成分として通常用いられる重合性樹脂、エネルギー-硬化性樹脂等を配合することができる。例えば重合性不飽和基を2個以上有する多官能

性モノマー、具体的には、ジ(メタ)アクリル酸ヘキサジオール、ジ(メタ)アクリル酸ノナンオール、ジ(メタ)アクリル酸オクタノンチルグリコール、ジ(メタ)アクリル酸トリリソロデカジグリメタノール、トリ(メタ)アクリル酸ベンタエリスチートール、トリス(アクリロキシエチル)イソシアネート、ジビニルベンジ、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等を好ましく挙げることができる。他の硬化性成分の配合割合は、前記ジ(メタ)アクリル酸エスル1~1.00重合部に対して1.00重合部以下、特に5.0重合部以下であるのが好ましい。硬化成分の配合割合が、1.00重合部を越える場合には、重合硬化した際に晶析層が上昇し、所定の硬化被膜が得られないで好ましくない。

【0025】本発明の合フッ素重合性被膜は、前記合フッ素重合性塗液を重合硬化して得られるものであって、粉粒度40μm以上の表面硬度と、1.44以下の屈折率とを有する。また得られる膜厚は0.05~2000μmであるのが好ましい。

【0026】本発明の合フッ素重合性被膜を調製するには、例えば前記合フッ素重合性塗液に必要に応じて硬化開始剤等を添加配合した後、通常行われる市販法、例えばロールコート法、グラビアコート法、ディップコート法及びスピンドルコート法等の方法により基材に塗布し、乾燥後、加熱硬化又は紫外線、電子線、放電線等の活性エネルギー-線の照射等により重合硬化させる方法等により得ることができます。

【0027】前記硬化開始剤として、例えばアソビスイソブチロニトリル、アソビスシクロヘキサンカルボニトリル、アソビスバレニトリル等のアソニ系ラジカル重合開始剤；過酸化ベンゾイル、tert-ブチルドロバーオキシン、クメンバーオキシド等の有機過酸化物系のラジカル重合開始剤。さらにベンゾソイソ、ベンゾソイシメチルニーテル、ベンゾソイシエチルニーテル、ベンゾイソイソプロピルエーテル等のベンゾイソ系化合物、ベンジル、ベンゾフェニン、アセトフェノン、ミヒラーズケトン等のカルボニル化合物；アソビスイソブチロニトリル、アソビンゾイ等のアソ化合物、アージケトンと三級アミンとの混合物等の光重合開始剤が使用できる。前記硬化開始剤の作用量は、合フッ素重合性塗液中の硬化成分1.00重合部に対して0.01~1.0重合部であるのが好ましい。

【0028】前記基材としては、前に規定されるものではないが、例えば、ガラス、石、コンクリート、タイル等の無機材料；塗化ビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリオレフィン樹脂、(メタ)アクリル樹脂、(メタ)アクリル酸エステル樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エボキシ樹脂、シリコーン樹脂ジアリルフルタレート樹脂、フラン樹脂、アミノ樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、ビニルエステル樹脂、ポリミド樹脂等の合成樹脂；鉄、アル

50

(6)

特開平7-126552

10

ミ、鋼等の金属、更に木、紙等を擧げることができる。  
【0029】更にまた前記乾燥、加熱条件は、室温～200°C、0.5～100時間の範囲で行うのが好ましい。

【0030】

【実明の効果】本実明の合フッ素環化性塗液は、環化成分として前記ジ(メタ)アクリル酸エチステル1と重合体

2を含有するので、液化させて得られる合フッ素環化被膜は耐候性、耐熱性、耐水性、耐溶出性に優れ、更に表面硬度が高いので耐磨耗性にも優れ、しかも低屈折率であるので、光透過性を有する特に反射防止膜材料として有用である。更に、重合体4を含有するため、基材にはじかれることなく膜厚0.5～2000μmの環化被膜を得ることができる。またこの合フッ素環化被膜は、樹脂物、自動車、電化製品等に用いられる硝子、金属、合成樹脂等に広く応用することができる。合フッ素環化被膜物の低表面エネルギーを有し、耐汚染性にも優れているので、タンパク質吸着の少ない生体適合材料、医療器具、塗装後検査器具等に応用することもできる。

【0031】

【実施例】以下、実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本実明はこれらに限定されるものではない。

【0032】

【実施例1】ジアクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-ヘペタデカフルオロノルリエチレングリコール(以下P-FEDAと略す)10重量部、ポリ(アクリル酸-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘペタデカフルオロロジシル)(以下P-F-Aと略す)1重量部、トリフルオロメチルヘンゼン100重量部を混合し合フッ素環化性塗液を調製した。次いで放電式放電形成装置(杉山元気理器社製)を用いてポリエチレンテレフレートフィルム(以下PETフィルムと略す)上に乾燥後の膜厚が0.15μmになるように塗布し、合フッ素環化被膜を形成した。乾燥後、電子線照射器(岩崎電気社製)により加速電圧17.4kV、ビーム密度5mAで吸収線量30Mradの電子線を照射し、環化を行なって合フッ素環化性被膜を調製した。得られたPET上の膜厚0.15μmの合フッ素環化被膜(以下薄膜と称す)更に純水に対する接触角をコンタクトアングルメーター(共和科学株式会社製)を用いて測定した。また別に、前記調製した合フッ素環化性塗

液を乾燥後の膜厚が50.0μmとなるよう同様な方法で合フッ素塗膜を形成し、電子線照射器(岩崎電気社製)により加速電圧17.4kV、ビーム密度5mAで吸収線量10Mradの電子線を照射し、環化して、合フッ素環化被膜(以下厚膜と称す)を得た。得られた厚膜をPETフィルムから剥離し、アーチ型折計(アカゴ株式会社製)を用いて屈折率を測定した。結果を表1に示す。

【0033】

【実施例2～9】表1に示すジエチステル1及び重合体4を用いた以外、また実施例8においては表1に示す他の共重合体を用いた以外は、実施例1と同様にして合フッ素環化性塗液を調製した。得られた合フッ素環化性塗液を用いて実施例1と同様に薄膜及び厚膜を調製し、屈折率、屈折角度、接触角を測定した。結果を表1に示す。

【0034】

【実施例10】表1に示すジエチステル1、重合体4及び環化開始剤として商標名「DAROCUR 1116」(メルク社製、アセトフェノン系化合物)を用いた以外は、実施例1と同様にして合フッ素環化性塗液を調製した。

得られた合フッ素環化性塗液を用いて実施例1と同様に薄膜及び厚膜を作製した。尚、薄膜の硬さは、電子線照射器の代わりにUV照射器(ORC社製、商品名「UV-3300AP1」)を用い、330nmの紫外線を1000mJ/cm<sup>2</sup>照射した。得られた薄膜及び厚膜について実施例1と同様に各測定を行った。結果を表1に示す。

【0035】

【実施例11】表1に示すジエチステル1、重合体4及び環化性開始剤を用いた以外は、実施例1と同様にして合フッ素環化性塗液を調製した。得られた合フッ素環化性塗液を用いて実施例1と同様に薄膜及び厚膜を作製した。

尚、薄膜の硬化は100°C、2時間加熱して行い、厚膜は実施例1と同様にして行った。得られた薄膜及び厚膜について実施例1と同様に各測定を行った。結果を表1に示す。

【0036】

【比較例1】表1に示すジエチステル1及び重合体4を用いた以外は、実施例1と同様にして合フッ素環化性塗液を調製した。得られた合フッ素環化性塗液を用いて実施例1と同様に薄膜及び厚膜を調製し、屈折率、屈折角度、接触角を測定した。結果を表1に示す。

【0037】

【表1】

特許平7-126552

ジエステル		他の共重合性 組合	重合体4	硬化開始剤	重合温度	重合率	重合率 率
1	F <sub>n</sub> EGDA	—	P F <sub>n</sub> A	—	2H	12.3 <sup>*</sup>	1.396
2	F <sub>n</sub> EGDA	—	P F <sub>n</sub> A	—	2H	12.4 <sup>*</sup>	1.393
3	F <sub>n</sub> EGDA	—	P F <sub>n</sub> A	—	2H	12.4 <sup>*</sup>	1.387
4	F <sub>n</sub> EGDA	—	P F <sub>n</sub> A	—	2H	12.3 <sup>*</sup>	1.384
5	F <sub>n</sub> EGDA	—	P F <sub>n</sub> A	—	3H	11.9 <sup>*</sup>	1.397
6	F <sub>n</sub> EGDA	—	P F <sub>n</sub> A	—	H	12.0 <sup>*</sup>	1.394
7	F <sub>n</sub> EGDA	—	P F <sub>n</sub> A	—	2H	11.8 <sup>*</sup>	1.395
8	F <sub>n</sub> EGDA	NIMODA 2重合部	P F <sub>n</sub> A	—	4H	10.8 <sup>*</sup>	1.425
9	F <sub>n</sub> EGDA	—	P F <sub>n</sub> A(B)	—	2H	11.5 <sup>*</sup>	1.389
10	F <sub>n</sub> EGDMA	—	P F <sub>n</sub> A	DAR, 1116 0.1重合部	H	12.0 <sup>*</sup>	1.396
11	F <sub>n</sub> EGDMA	—	P F <sub>n</sub> A	BPO 1重合部	2H	12.2 <sup>*</sup>	1.397
比較例1	F <sub>n</sub> A	—	P F <sub>n</sub> A	0.1重合部	5B	12.4 <sup>*</sup>	1.396
	10重合部		1重合部				

[0038] 表1中の略記はそれぞれ以下の化合物を示す。

[0039] F<sub>n</sub>EGDA: ジアクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-ヘプタデカルオロ/ニルエチレングリコールF<sub>n</sub>EGDMA: ジアクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-ヘプタデカルオロ/ニルエチレングリコール-NMOF<sub>n</sub>A: アクリル酸-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10-ヘプ

10, 11, 11, 11-ヘンエイコサフルオロノニルエチレングリコール

F<sub>n</sub>EGDA: ジアクリル酸-ペルフルオロ-9-メチルデシメチルエチレングリコールF<sub>n</sub>EGDMA: ジメタクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-ヘプタデカルオロ/ニルエチレングリコール-NMO

DA: ジアクリル酸ノナンジオール

F<sub>n</sub>A: アクリル酸-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10-ヘプ

(a)

特開平7-126552

13

14

「DAROCUR 1116」(メルク社製)

[0040]

タブデカルオロデシル  
 PFn A; ポリ(アクリル酸-3, 3, 4, 4, 5,  
 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 1  
 0-ヘプタデカルオロデシル)  
 PFn F; ポリ(フマル酸-1-iso-3, 3, 4, 4,  
 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 1  
 0, 10-ヘプタデカルオロデシル)  
 P (Fn A-B); (アクリル酸-3, 3, 4, 4,  
 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 1  
 0, 10-ヘプタデカルオロデシル-アクリル酸-n  
 ブチル) 共重合体 (並比4:1)  
 BPO; 過酸化ベンゾイルDAR, 1116; 商品名

〔比較例2〕ジアクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4,  
 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-ヘプタ  
 デカルオロノニルエテレンジコール (以下Fn EG  
 DAと称) 10重結合及びトリアルオロメチルベンゼ  
 ン100重量部を混合して含フッ素硬化性塗料を調製し  
 た。次いで、実施例1と同様にしてPETフィルム上に  
 薄膜を作製するための油布を試みたが、油布後溶媒の蒸  
 發と共に、直ちにFn EGDAがはじかれてしまい、薄  
 膜の形成ができなかった。